

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-292895

(43)Date of publication of application : 19.12.1987

(51)Int.Cl.

C10M169/04
// (C10M169/04
C10M105:38
C10M129:70)
(C10M169/04
C10M105:38
C10M129:70
C10M101:02
C10M105:06)
C10N 30:12
C10N 40:00

(21)Application number : 61-136076

(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 13.06.1986

(72)Inventor : KOBASHI HITOSHI
KADOMA YOSHIHITO

(54) REFRIGERATOR OIL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a refrigerator oil which is excellent in lubricity, heat stability, and flon resistance and does not attack a metal, by adding a particular fatty acid diglycidyl ester to a polyhydric alcohol ester or a mixture of a polyhydric alcohol with a mineral oil or a synthetic oil. CONSTITUTION: 0.05W10wt% 8W18% straight-chain or branched satd. fatty acid or 14W18C straight-chain unsatd. fatty acid diglycidyl ester (e.g., 2-ethylhexanoic acid glycidyl ester) is added to a polyhydric alcohol ester, such as an ester of a polyhydric alcohol (e.g., neopentyl glycol) with a monocarboxylic acid, or a mixture of the polyhydric alcohol ester with a naphthenic or paraffinic mineral oil or a polyether, alkylbenzene or polyolefin synthetic oil.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

7/8

⑨ 日本国特許庁 (J P) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-292895

⑫ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和62年(1987)12月19日
C 10 M 169/04 2115-4H
// (C 10 M 169/04 6692-4H
105:38 6692-4H
(C 10 M 129:70) 6692-4H
169/04 105:38
105:38 129:70
101:02
105:06) 6692-4H
C 10 N 30:12
40:00
C-8217-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 冷凍機油

⑮ 特 願 昭61-136076

⑯ 出 願 昭61(1986)6月13日

⑰ 発 明 者 小 橋 仁 西宮市池開町9-3-102
⑱ 発 明 者 門 磨 義 仁 高槻市日吉台2番町2-19
⑲ 出 願 人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

明 細 書

1. 発明の名称

冷凍機油

2. 特許請求の範囲

1. 多価アルコールエステルまたは多価アルコールエステルと鉱油もしくは合成油との混合物に炭素数8~18の直鎖もしくは側鎖飽和脂肪酸または炭素数14~18の直鎖不飽和脂肪酸のグリシジルエステルを0.05~10重量部添加したことを特徴とする冷凍機油。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は冷凍機油に関し、詳しくはフロン存在下においてフロンを分解せず(以下、フロン安定性という)、鉄、銅、アルミニウムなどの金属を腐食せず、またそれ自体の安定性にすぐれた冷凍機油に関するものである。

(従来の技術)

近年、冷凍および冷蔵産業、各種産業機器の高

度化に伴う冷却あるいは高エネルギーの有効利用などの広範な分野において、フロンの利用がはかられている。これらの具体的な例としては、冷凍機、冷蔵機器をはじめ、変圧器、整流器などの絶縁油の冷却、フロンタービンなどがある。これらのフロンを利用する機器においては、油とフロンとの反応あるいはフロンの熱分解により生じる塩化水素による装置の金属部分の腐食や油の劣化などが問題となつている。

従来、冷凍機油にはナフテン系鉱油やアルキルベンゼン系油、ポリエーテル系油などの合成油が使用されているが、フロン安定性が十分とはいえない。そこで、塩化水素捕捉剤として、フェニルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル、エポキシ化脂肪酸エステル、エポキシ化植物油などを添加することが試みられている(特公昭57-42119号、特公昭60-19352号、特開昭57-177097号、特開昭59-102990号、特開昭59-117590号および特開昭60-130696号)。また、アクリル酸

| |
|---------------|
| FP04-024(- |
| 00WD-NM |
| 04.11.09 |
| SEARCH REPORT |

特開昭62-292895 (2)

グリシジルエステルなどを添加することも試みられている（特開昭59-91198号）。しかし、これらのエポキシ化合物のいくつかは皮膚に対して強い刺激性を有するため、使用することは好ましくない。

近年、冷凍機の高効率化に伴って冷凍機油の熱安定性が重視されるようになり、冷凍機油として多価アルコールエステルが用いられるようになってきている。エステル系油は、ナフテン系鉱油やアルキルベンゼン系油に比して、潤滑性および高温における安定性において大きな優位性を持っている。しかし、エステル系油はナフテン系鉱油やアルキルベンゼン系油よりも更に高温で使用されるため、高温における安定性に劣るエステル系油といえどもフロン安定性が十分でなく、装置の金属部分の腐食を抑制することは難かしくなっている。この点を解決するために添加剤の使用が試みられている（特開昭55-155093号、特開昭58-15592号）が、添加剤のエステル系油に対する溶解性が十分でなかつたり、添加

剤の熱安定性がエステル系油より劣つたりして、過酷な条件においては満足すべき効果を発揮していない。すなわち、従来から添加剤として通常使用されているエポキシ化合物をエステル系油に添加しても十分に金属部分の腐食を抑制することは難かしい。

〔発明が解決しようとする問題点〕

過酷な条件下に長期間運転を継続しなければならぬ冷凍機に用いる冷凍機油に求められる性能としては、潤滑性はもとよりのこと高温における安定性とフロン安定性があげられる。

本発明の目的は、過酷な条件下においてもフロンを安定化させて装置の金属部分の腐食を抑制することができる冷凍機油を、基油との相溶性にすぐれる新規な添加剤の利用により、提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らはエステル系冷凍機油についてフロン安定性を向上させるとともに装置の金属腐食を抑制する添加剤について鋭意検討した結果、脂肪酸

のグリシジルエステルが有効なことを見い出して本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は、多価アルコールエステルまたは多価アルコールエステルと鉱油もしくは合成油との混合物に炭素数8～18の直鎖もしくは側鎖飽和脂肪酸または炭素数14～18の直鎖不飽和脂肪酸のグリシジルエステルを0.05～10重量部添加したことを特徴とする冷凍機油である。

本発明における多価アルコールエステルとしては、多価アルコールとモノカルボン酸とのエステル（特開昭56-133421号）、多価アルコールとジカルボン酸およびモノカルボン酸とからなるエステル（特開昭59-164393号）などがある。これらエステルにおける多価アルコールは、ネオペンチルグリコール、トリメタロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどのネオペンチルポリオールが好ましい。

また、多価アルコールエステルと共に用いることのできる鉱油または合成油は、一般に潤滑油と

して用いられるナフテン系、パラフィン系などの鉱油またはポリエーテル系、アルキルベンゼン系、ポリオレフィン系などの合成油である。

本発明において用いる脂肪酸グリシジルエステルを構成する脂肪酸は、炭素数8～18の直鎖もしくは側鎖飽和脂肪酸または炭素数14～18の直鎖不飽和脂肪酸である。炭素数がこれより小さい脂肪酸のグリシジルエステルはエステル系基油に対する溶解性が十分でなく、また、場合によっては皮膚刺激性を有することがあり、好ましくない。炭素数が前記より大きい脂肪酸のグリシジルエステルはエステル系基油に溶解させた場合に低温下で白濁を生じることがあり、好ましくない。これら脂肪酸の具体的な例としては、カプリル酸、2-エチルヘキサン、ノナン酸、イソノナン酸、2,2-ジメチルノナン酸、カプリン酸、3-メチルデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、イソステアリン酸、テトラデセン酸、パルミトオレイン酸、オレイン酸、リノール酸などがあげられる。

本発明における脂肪酸グリシジルエステルの添

特開昭62-292895 (3)

加量はエステル系基油に対して0.05～1.0重量%、好ましくは0.2～4重量%である。0.05重量%より少ないと目的とする効果を得ることができないし、また1.0重量%より多いと低温で白濁する場合があります、好ましくない。

本発明の脂肪酸グリシジルエステルは、酸化防止剤、摩耗防止剤などの他の添加剤と共に用いることもできる。

本発明の冷凍機油は、フロンを利用する全ての冷凍機に市広く用いることが可能である。

〔作用〕

本発明において脂肪酸グリシジルエステルがフロン存在下の系を安定化する理由は、分子内のエポキシ基がフロンの分解によつて生成する塩化水を捕捉するためと考えられる。多価アルコールエステルに対して本発明の脂肪酸グリシジルエステルが特に効果的である理由は明らかではないが、これらの化合物の化学構造が類似しており、相溶性にすぐれていることが一因であると考えられる。

〔発明の効果〕

mm)およびアルミニウム箔(2×30mm)を入れ、次に-60℃の冷却浴中でフロン-22(クロロジフルオロメタン)を入れて封管し、200℃で5日間の加熱試験を行つた後、試料の色相の変化、塩化水素の存在量、銅メッキ現象の有無、銅線の腐食状態および銅線の腐食状態について測定した。

また、各冷凍機油の-20℃における性状を観察した。

試験した組成および得られた結果を表3にまとめて示す。表3において各試験における符号はつぎのとおりである。

色相の変化は加熱試験前後における色相(1(灰色、最良)～10(褐色、最悪))の10段階評価の差を表わし、数字の小さいほど良好である。

塩化水素存在量は、少ないほど良好である。

○ : 25ppm未満

△ : 25～100ppm

× : 100ppm超過

銅メッキ現象は銅線のメッキ量で、認められないものが良好である。

本発明の多価アルコールエステル系油と脂肪酸グリシジルエステルとからなる冷凍機油は、潤滑性および熱安定性にすぐれているだけでなく、フロン安定性も改善された冷凍機油である。したがって、本発明の冷凍機油を用いることにより冷凍機を過酷な条件下に長時間にわたつて問題なく運転することが可能である。

〔実施例〕

本発明を実施例により説明する。

実施例および比較例において用いたエステル油、鉱油およびアルキルベンゼンを表1に示した。

実施例および比較例において用いた脂肪酸グリシジルエステルおよび他のエポキシ化合物を表2に示した。

表1の基油あるいはそれらの混合物に表2の添加剤を添加して冷凍機油を調製し、得られた冷凍機油をシールトチューブテストにより評価した。

シールトチューブテスト：

ガラス管(内径6mm、肉厚2mm)に冷凍機油0.6ml、銅線(φ2×50mm)、鋼線(φ2×50

◎ : 認められない

○ : 極く軽微

△ : 軽度

× : 多大

銅および鋼の腐食は、少ないほど良好である。

○ : ほとんど認められない

△ : 軽度の腐食

× : 激しい腐食

冷凍機油の-20℃における性状は、透明な液体が良好である。

○ : 透明液体

× : 白濁液状

特開昭62-292895 (4)

表 1

| 記号 | 種 類 | 多価アルコール | 脂 肪 酸 (重量%) | 凝固点 (℃) |
|----|-------|-----------------|----------------|------------|
| a | エステル | ネオペンタール | カプリル酸 51 | -25 |
| | | グリコール | 2-エチルヘキサノ酸 49 | 以下 |
| b | " | トリメチロール プロパン | カプリル酸 65 | -35 |
| | | | カプリン酸 30 | 以下 |
| | | | ラウリン酸 5 | 以下 |
| c | " | ペンタエリスリ トール | 2-エチルヘキサノ酸 65 | -35 |
| | | | ラウリン酸 35 | 以下 |
| d | " | トリメチロール プロパン | オレイン酸 84 | -25 |
| | | | アジピン酸 16 | 以下 |
| e | " | トリメチロール プロパン | カプリル酸 82 | -35 |
| | | | アジピン酸 18 | 以下 |
| f | 鉱 油 | 市販ナフテン系 | | |
| g | 合 成 油 | 市販アルキルベンゼン系 | | |

表 2

| 記号 | エポキシ化合物 | オキシラン 酸系 (%) |
|----|----------------------------------|-----------------|
| イ | 2-エチルヘキサノ酸グリシジルエステル | 7.0 |
| ロ | ノナン酸グリシジルエステル | 6.4 |
| ハ | ヤシ油脂肪酸 ¹⁾ グリシジルエステル | 5.1 |
| ニ | 合成脂肪酸 ²⁾ グリシジルエステル | 6.5 |
| ホ | オレイン酸 ³⁾ グリシジルエステル | 4.8 |
| ヘ | カブロン酸グリシジルエステル | 7.8 |
| ト | ベヘニン酸 ⁴⁾ グリシジルエステル | 3.6 |
| チ | エルカ酸 ⁵⁾ グリシジルエステル | 3.6 |
| リ | エポキシ化大豆油 | 6.9 |
| ス | 長鎖アルコール ⁶⁾ グリシジールエーテル | 5.5 |

- 注 1) C8~18 直鎖飽和脂肪酸 92%
 C16 直鎖不飽和脂肪酸 8%
 2) C7~9 個鎖飽和脂肪酸
 3) C14~18 直鎖飽和脂肪酸 15%
 C14~18 直鎖不飽和脂肪酸 85%
 4) C22 直鎖飽和脂肪酸 65%
 5) C22 直鎖不飽和脂肪酸 90%
 6) C12 アルコール 55%
 C14 アルコール 45%

表 3

| | 試験番号 | 冷 凍 操 油 | | | 色 相 の 変 化 | 塩化水素 の 存 在 量 | 銅メッキ の 現 象 | 銅 の 腐 食 | 銅 の 腐 食 | 性 状 (-20℃) |
|-------------|------|-----------|-----|------|--------------|-----------------|---------------|------------|------------|---------------|
| | | 基 油 | 添加剤 | 重量% | | | | | | |
| 本 発 明 | 1 | a | イ | 0.7 | 1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 2 | b | イ | 0.07 | 1 | △ | ○ | ○ | △ | ○ |
| | 3 | b | イ | 0.7 | 0 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 4 | b | イ | 7.0 | 0 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 5 | c | イ | 0.7 | 0 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 6 | d | イ | 0.7 | 0 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 7 | e | イ | 0.7 | 0 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 8 | b | ロ | 0.7 | 0 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 9 | b | ロ | 0.7 | 0 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 10 | b | ロ | 0.7 | 0 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 11 | b | ロ | 0.7 | 0 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 12 | b+f (1:1) | ロ | 0.7 | 2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 13 | b+g (1:1) | ロ | 0.7 | 2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 14 | e+f (1:1) | ホ | 0.7 | 2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 15 | e+g (1:1) | ホ | 0.7 | 2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比 較 | 16 | a | — | — | 4 | x | x | △ | x | ○ |
| | 17 | b | — | — | 3 | x | △ | △ | △ | ○ |
| | 18 | c | — | — | 2 | △ | △ | △ | △ | ○ |
| | 19 | d | — | — | 2 | △ | △ | △ | △ | ○ |
| | 20 | e | — | — | 2 | △ | △ | △ | △ | ○ |
| | 21 | b | イ | 0.02 | 3 | x | △ | △ | △ | ○ |
| | 22 | b | イ | 12.0 | 1 | ○ | △ | △ | △ | x |
| | 23 | b | イ | 0.7 | 3 | ○ | △ | △ | △ | ○ |
| | 24 | b | ヘ | 0.7 | 0 | ○ | ○ | △ | △ | x |
| | 25 | b | ト | 0.7 | 0 | ○ | ○ | △ | △ | x |
| | 26 | b | チ | 0.7 | 3 | ○ | △ | △ | △ | x |
| | 27 | b | リス | 0.7 | 2 | ○ | △ | △ | △ | x |
| | 28 | b+f (1:1) | — | — | 4 | x | x | x | x | ○ |
| | 29 | b+g (1:1) | — | — | 4 | x | x | x | x | ○ |
| | 30 | e+f (1:1) | — | — | 4 | x | x | x | x | ○ |
| | 31 | e+g (1:1) | — | — | 4 | x | x | x | x | ○ |

特開昭62-292895(5)

表3に示した結果から明らかなように、本発明の冷凍機油はいずれも比較のものに比して、色相の変化、塩化水素の存在量、銅メッキ現象、銅の腐食、銅の腐食および低圧における性状のすべての項目においてすぐれ、極めて良好なフロン安定性を有していることがわかる。

特許出願人 日本油脂株式会社